

УДК 674.0:678.6

Е. П. Шишаков, кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник (БГТУ);
М. О. Шевчук, кандидат технических наук, старший преподаватель (БГТУ);
О. Я. Толкач, кандидат технических наук, доцент (БГТУ)

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЛИТЕЙНЫХ СМОЛ

Разработана ресурсосберегающая технология получения карбамидофурановых и карбамидодианфурановых смол для литейного производства. В качестве источника формальдегида и частично карбамида использован карбамидоформальдегидный концентрат. Использование концентрата позволяет получить смолу с высоким содержанием сухих веществ, исключить стадию упаривания готовой смолы, сократить время синтеза смолы и снизить расход тепла на ее получение. Проведенные испытания опытных образцов смолы в промышленных условиях показали ее пригодность для получения стержней, которые применяют для получения отливок из алюминия.

Carbamidfuran and carbamiddianfuran pitches the technology of reception is developed for foundry manufacture resource-saving. As a source of formaldehyde and partially a carbamide it is used carbamidformaldehyd a concentrate. Concentrate use allows to receive pitch with the high maintenance of solids, to exclude a stage evaporation ready pitch, to reduce time of synthesis of pitch and to lower the expense of heat on its reception. The conducted tests of pre-production models of pitch in industrial conditions have shown its suitability for reception sand pitch mixes which apply to manufacturing casting from aluminium.

Введение. При производстве карбамидоформальдегидных, фенолформальдегидных, карбамидоформальдегидфурановых и других клеящих смол в качестве «сшивающего» агента используется формальдегид. Традиционные технологические схемы получения клеящих смол предусматривают использование в качестве источника формальдегида – формалина – водного раствора, содержащего 36–38% формальдегида.

В качестве стабилизатора товарный формалин содержит 3–11% метанола [1]. В процессе хранения формалина происходит полимеризация формальдегида с образованием полиоксиметиленгликоля (пароформа) труднорастворимого в холодной воде и выпадающего в осадок. По этой причине происходит нарушение однородности товарного формалина с изменением концентрации формальдегида в различных частях емкости для его хранения. Это явление приводит к значительным трудностям в обеспечении точности дозировки формалина в реактор и, как следствие, получению некачественной продукции [2]. Для устранения этого явления товарный формалин хранят в обогреваемых емкостях, изготовленных из коррозионностойких материалов [3]. Это приводит к повышенному выделению высокотоксичного формальдегида из горячих растворов и значительным расходам на изготовление и обогрев емкостей, улавливание газообразного формальдегида.

Для получения смол с концентрацией сухих веществ 60–70% проводится технологическая операция обезвоживания (упаривания) смолы под вакуумом. При этой операции образуются сточные воды, содержащие до 3% формальдегида и до 5% метилового спирта. Количество этого высокотоксичного отхода достигает 20–30% от массы товарной смолы [4]. Обезвреживание выпа-

ренного конденсата является весьма энергоемкой и затратной операцией.

Значительные экологические проблемы существуют при производстве фенолформальдегидных клеящих смол, связанные с использованием как формальдегида, так и фенола, имеющего температуру плавления 40–42°C и требующего специального оборудования для хранения, дозирования и подачи расплавленного фенола в производство [5].

В последнее время при производстве карбамидоформальдегидных смол стали применяться форконцентраты, представляющие собой продукт первичной конденсации карбамида и формальдегида [6]. Производство нескольких видов форконцентратов налажено на предприятиях Российской Федерации [7]. Согласно нормативно-технической документации концентраты содержат 40–60% общего формальдегида и 20–30% карбамида.

По нашему мнению, использование форконцентратов для производства смол является перспективным. Однако в литературе отсутствуют данные по использованию концентратов для производства литейных смол, в том числе наиболее перспективных – карбамидофурановых [8, 9].

Основная часть. Для получения литейных смол использовались следующие реагенты:

- карбамид ГОСТ 2081-86;
- дифенилолпропан ГОСТ 12138-86;
- фурфуриловый спирт ГОСТ 28960-91;
- натрий гидрат окиси ГОСТ 4328-77;
- кислота лимонная ГОСТ 3652-79;
- карбамидоформальдегидный концентрат (КФК) ТУ РФ 2494-002-1518536-2006.

Используемый для исследований КФК содержал 60,2% общего формальдегида и 25,3%

карбамида. Условная вязкость КФК составляла 75 с по вискозиметру ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм, pH равнялась 8,2, плотность – 1,32 г/см³.

Методика эксперимента состояла в следующем: в трехгорлую колбу объемом 500 см³ заливали 100 г КФК. Затем включали мешалку, обогрели колбу и подавали воду в охлаждающий холодильник. Кислотность реакционной среды регулировали с помощью 10%-ных растворов гидроокиси натрия или лимонной кислоты. После достижения заданной температуры в колбу в определенной последовательности подавали карбамид, дифенилпропан (ДФП) и фурфуроловый спирт (ФС). В ходе реакции синтеза смолы отбирали пробы смолы объемом 2–5 см³ для анализа. По истечении заданного времени готовую смолу сливали в приемник и после охлаждения до 20–25°C анализировали.

На рис. 1 показано изменение состава реакционной среды при синтезе карбамидофурановой смолы при температуре 80°C без добавки регулятора pH. Мольное соотношение карбамид : формальдегид : ФС в реакционной среде составляло 1 : 2 : 1. Корректировку pH не проводили. В этих условиях формальдегид имеет высокую реакционную способность и быстро вступает в реакцию конденсации. Через 20 мин от начала реакции его содержание составляет 15,3% от первоначального, через 40 мин – 3,9%, через 60 мин – 0,4%. ФС является менее реакционноспособным веществом и расходуется значительно медленнее. Его количество составляло 64,2; 52,2; 44,8% от исходного содержания через 20, 40 и 60 мин от начала опыта соответственно.

В ходе реакции синтеза происходит образование олигомеров и их дальнейшая конденсация с образованием трехмерных фрагментов. Это приводит к значительному возрастанию вязкости смолы. В условиях реакции в течение первых 50 мин условная вязкость возрастает незначительно от 22 до 36 с. При последующем протекании реакции начинается быстрое увеличение вязкости и через 70 мин она составляет 88 с.

Из опыта работы литейных цехов известно, что точность дозировки связующего и получение однородной песчано-смоляной смеси можно осуществить при использовании смолы, имеющей условную вязкость не более 90–100 с. С учетом увеличения вязкости в процессе хранения вязкость смолы после окончания синтеза должна составлять не более 60–70 с. Таким образом, в этих условиях время реакции не должно превышать 60 мин.

На качество карбамидофурановых смол большое значение оказывает pH стадии синтеза смол и готовой смолы. Ранее нами было установлено, что при получении смол с использованием формалина смола лучшего качества получается при pH стадии синтеза, равном 4,5–5,0 [10].

На рис. 2 показано изменение состава реакционной среды при синтезе карбамидофурановой смолы при pH, равном 5,0. В качестве регулятора pH использовали лимонную кислоту. Остальные параметры соответствовали указанным ранее. В этих условиях скорость расходования исходных компонентов и, следовательно, скорость реакции конденсации значительно выше.

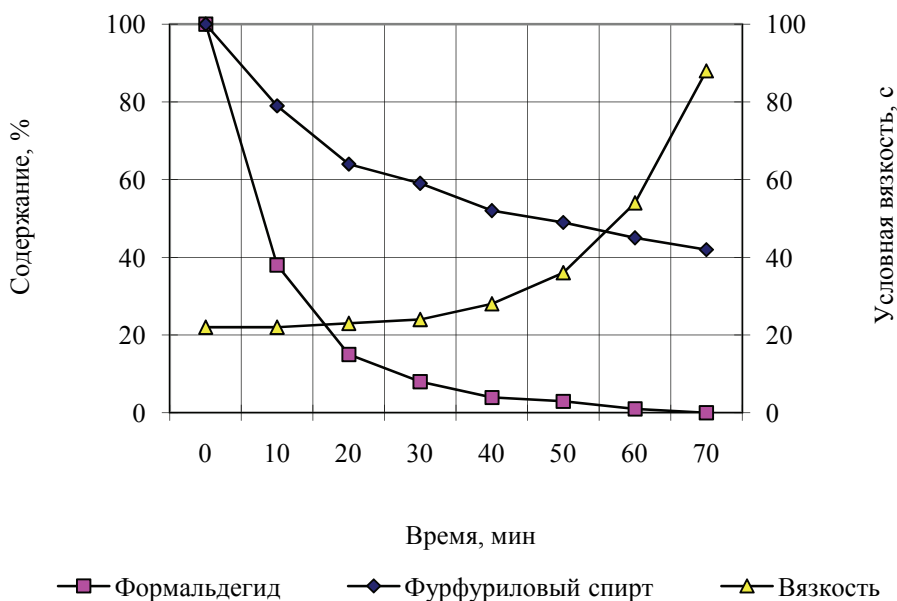


Рис. 1. Изменение состава реакционной среды при получении карбамидофурановой смолы без добавки регулятора pH

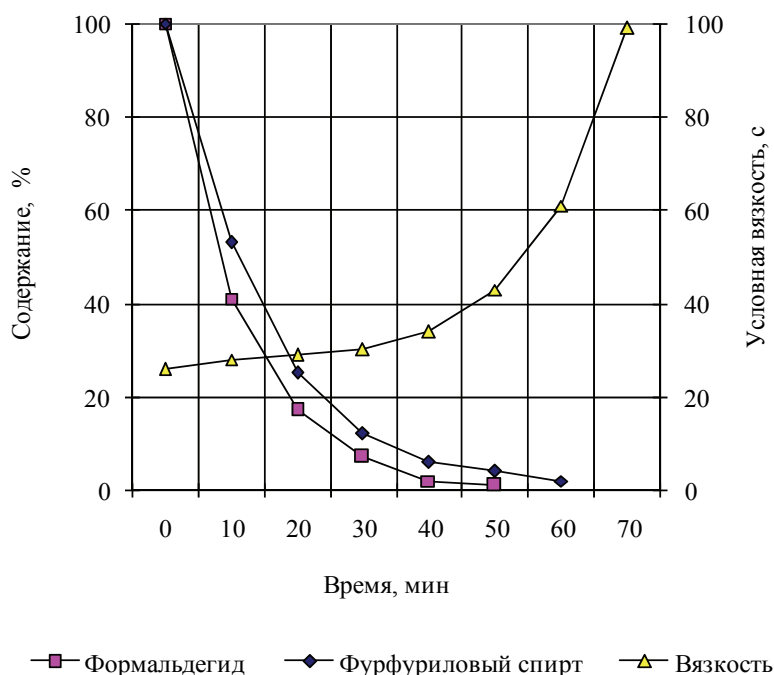


Рис. 2. Изменение состава реакционной среды при получении карбамидофурановой смолы при pH, равном 5,0

Уже через 10 мин синтеза содержание формальдегида снижается до 41,1%, а ФС — до 53,1% от первоначального содержания, через 20 мин — до 25,3 и 17,4%, а через 40 мин — до 2,1 и 5,4% соответственно. Через 60 мин синтеза в смоле содержится 0,15% свободного формальдегида и 1,4% ФС. В ходе реакции поликонденсации происходит увеличение молекулярной массы олигомеров и, как следствие, увеличение вязкости смолы. Однако в этих условиях при pH 5,0, несмотря на то, что исходные компоненты рас-

ходятся быстрее, вязкость нарастает медленнее. В течение первых 40 мин происходит плавное увеличение вязкости от 26 до 34 с. При последующем нагреве вязкость нарастает быстрее и через 50; 60 и 70 мин составляет 43, 61 и 99 с соответственно. В этих условиях время реакции синтеза не должно превышать 50–60 мин.

На рис. 3 показано изменение состава карбамидофурановых смол, полученных из КФК и ФС при различном исходном значении pH реакционной среды.

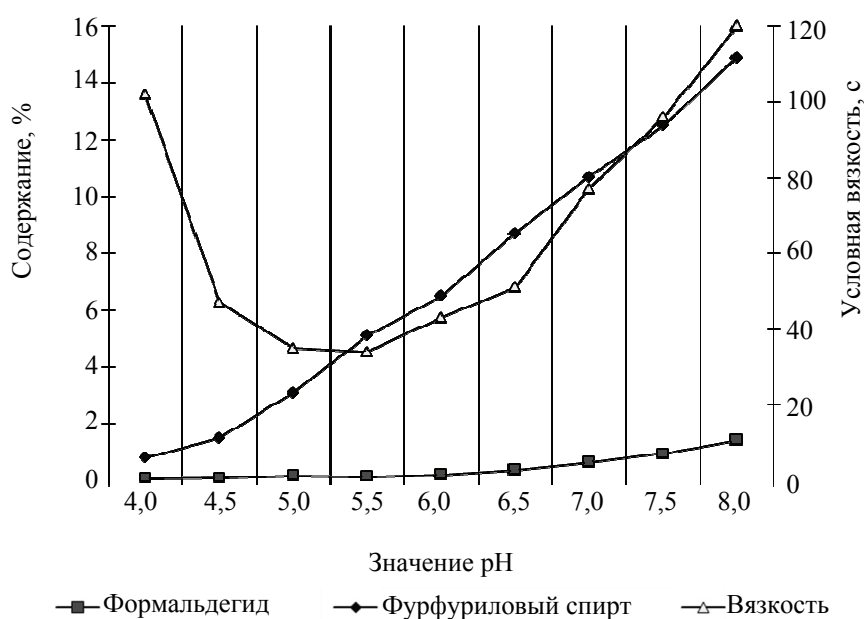


Рис. 3. Влияние pH реакционной среды на стадии синтеза на состав карбамидофурановой смолы

Во всех случаях время реакции составляло 60 мин, температура – 70°C. В исследованном диапазоне pH (4–8) минимальное содержание формальдегида и ФС в готовой смоле наблюдается при минимальном значении pH. При увеличении pH стадии синтеза содержание свободного ФС и формальдегида увеличивается. Вязкость полученной смолы имеет экстремальную зависимость. Минимальное значение вязкости, равное 35–40 с, получено при pH реакционной среды 4,5–5,5.

Поликонденсация может происходить также при хранении готовой смолы. Проведенные исследования показали, что наиболее быстро этот процесс протекает в кислой среде при pH ниже 5,5. Дополнительная нейтрализация полученной смолы до нейтрального значения pH значительно замедляет этот процесс.

Таким образом, можно заключить, что синтез карбамидофурановых смол из КФК, карбамида и ФС необходимо проводить при pH 4,5–5,5. В этом случае получается смола с низкой вязкостью и минимальным содержанием токсичных веществ. Для увеличения срока хранения готовую смолу необходимо стабилизировать введением щелочного агента и доведения pH до 6,5–7,5.

На основе полученных экспериментальных данных были наработаны опытные образцы карбамидофурановых смол для дополнительных испытаний. Лучшие образцы смол содержали 65–67% сухих веществ, 0,1–0,2% свободного формальдегида, 3–8% свободного ФС и 3,2–9,6% азота.

Испытания смолы марки СКФ проводилось в цехе алюминиевого литья ОАО «Минский моторный завод» по технологии «НОТ-ВОХ»-процесс.

Для этого в лабораторный смеситель (бегуны) стержневого участка засыпался высушенный формовочный песок в количестве 10 кг. Затем в работающие бегуны заливалась порция (180–200 г) смолы и смесь перемешивалась 2,5–3 мин до равномерного распределения смолы на частицах песка. Затем в песчано-смоляную смесь добавляли 50–70 г катализатора ЛК и смесь дополнительно перемешивалась 1,5–2 мин. Готовую стержневую смесь выгружали в ведро и вручную загружали в бункер стержневой машины модели 4749A1Э2. Под действием сжатого воздуха песчано-смоляная смесь вдувалась в предварительно нагретый стержневой ящик модели 50-1307044-Б «Патрубок». Температура ящика регулировалась с помощью электрического нагрева и во время испытаний составляла 187–240°C.

Смесь выдерживалась в нагретом ящике в течение 35–99 с. Затем ящик размыкался и частично отвержденный стержень с помощью выталкивателей извлекался из ящика. В связи с тем что

отсутствовал опыт использования новой композиции в промышленных условиях, потребовалось определенное время для опытного подбора времени и температурного режима работы стержневой машины. В ходе отработки режима были установлены необходимые параметры: температура 230–235°C, время – 75–85 с. Полученные при указанных параметрах стержни имели плотную набивку, поверхность стержней была гладкая и ровная с невысокой поверхностной осыпаемостью. К моменту извлечения стержней из ящика успевала сформироваться твердая «корка» толщиной 10–15 мм. Окончательное отверждение стержня проходило при хранении за счет накопленного тепла. Полученные стержни остывали до температуры цеха, выдерживались 1,5–2 ч для стабилизации, а затем поступали на кокильный участок на технологическую операцию «Заливка». Заливку металла проводили по действующим технологическим режимам. Температура расплавленного алюминия составляла 680–690°C. Заливка проходила в штатном режиме, без нарушения технологического режима. После остывания отливки поступали на выбивку отработанных стержней на машине модели 3748Б2К2. Отработанные стержни удалялись хорошо, время выбивки не превышало нормативного. После удаления стержня проводился визуальный осмотр внутренней поверхности отливки. Шероховатость внутренней поверхности не отличалась от поверхности отливок, полученных по действующему технологическому режиму. Пригара и остатков песка на поверхности отливок не отмечено. Для выявления возможных внутренних дефектов отливок проводили их продольное распиливание на ленточной пиле. Исследование состояния поверхности разреза показало, что раковин, ситовидной пористости, трещин, ужимин и других скрытых дефектов в отливках не обнаружено.

На основании проведенных испытаний комиссия, составленная из специалистов ОАО «Минский моторный завод» установила, что опытный образец смолы и катализатора способны обеспечить требуемое качество фасонного алюминиевого литья. В то же время, необходимо сократить время отверждения стержней до 30–50 с при температуре 180–220°C и уменьшить выделение летучих веществ при изготовлении стержней и заливке металла.

На основании выполненных исследований были разработаны технические условия ТУ ВУ 100354659.081-2010 «Смола карбамидофурановая СКФ». Гарантийный срок хранения смолы составляет 4 месяца.

В настоящее время разрабатывается рецептура карбамидодианфурановых смол на основе КФК и ДФП. Эти смолы имеют повышенную

термостойкость, низкое содержание азота, не содержат фенола и могут быть использованы для изготовления стальных и чугунных отливок.

Заключение. На основании проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Синтез карбаминофурановых смол из КФК, карбамида и ФС необходимо проводить при pH 4,5–5,5. В этом случае получается смола с низкой вязкостью и минимальным содержанием токсичных веществ: содержание свободного формальдегида – 0,1–0,2%, свободного фурфуроливого спирта – 1–3%, свободный фенол – отсутствует.

2. Для увеличения срока хранения готовую смолу необходимо стабилизировать введением щелочного агента и доведением pH готовой смолы до 6,5–7,5.

3. Опытные образцы карбаминофурановых смол пригодны для изготовления качественного алюминиевого литья.

4. Для масштабного внедрения новых смол в промышленных условиях необходимо подобрать эффективный катализатор отверждения смол, обеспечивающий отверждение песчано-смоляной смеси в течение 30–50 с при температуре 180–220°C.

Литература

1. Доронин Ю. Г., Мирошниченко С. Н., Свиткина М. М. Синтетические смолы в деревообработке. М.: Лесная пром-сть, 1987. 224 с.

2. Свиткина М. М., Терев А. С., Шварцман Г. М. Малотоксичные карбамидные смолы в деревообработывающей промышленности. М.: ВНИПИЭИ-леспром, 1977. 48 с.

3. Эльберт А. А. Химическая технология древесностружечных. М.: Лесная пром-сть, 1984. 224 с.

4. Темкина Р. З. Синтетические клеи в деревообработке. М.: Лесная пром-сть, 1971. 288 с.

5. Сорокин М. Ф. Химия и технология пленкообразующих веществ. М.: Лесная пром-сть, 1981. 448 с.

6. Махлай В. Н., Афанасьева С. В. Введение в химию карбаминоформальдегидного концентрата. Тольяти: Наука, 2000. 114 с.

7. Кондратьев В. П., Кондратенко В. И. Синтетические клеи для древесных материалов. М.: Научный мир, 2004. 520 с.

8. Маматов Ю. М. Получение материала на основе фурановых смол и их применение. М.: НИИТЭХИМ, 1975. 96 с.

9. Бекбулатов И. А., Варламов Г. Д. Фурфуролиловый спирт – исходное сырье для синтеза связующих. – М.: НИИТЭХИМ, 1986. 44 с.

10. Шишаков Е. П., Шевчук М. О. Получение карбаминофурановых смол для литейного производства // Труды БГТУ: Химия, технология орган. в-в и биотехнология. 2010. Вып. XVIII. С. 61–65.

Поступила 12.02.2014